



AUSLEGESCHRIFT 1 146 872

F 27595 IVb/12 o

ANMELDETAG: 29. JANUAR 1959

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UNDAUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 11. APRIL 1963

1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten durch Umsetzen von Aminen mit Phosgen.

Es ist bekannt, eine Lösung oder Suspension eines Amins in einem inerten Lösungsmittel unter Rühren zu einer vorgelegten Lösung von überschüssigem Phosgen zulaufen zu lassen, wobei durch Kühlung die Temperatur der Mischung unterhalb des Zersetzungspunktes des sich bildenden Carbaminsäurechlorids gehalten wird. Anschließend wird die Reaktion unter Zufuhr von weiterem Phosgen bei erhöhter Temperatur oberhalb des Zersetzungspunktes des Carbaminsäurechlorids zu Ende geführt. Es ist ferner bekannt, daß die Intensität des Rührens in der ersten Reaktionsstufe von Einfluß auf die Raum-Zeit-Ausbeute ist. Durch Anwendung eines Turbomischers oder einer Kreiselpumpe als Mischorgan gemäß der deutschen Patentschrift 949 227 lassen sich daher bei gleichbleibend guter Isocyanatausbeute Aminlösungen höherer Konzentration verarbeiten.

Eine weitere Möglichkeit, ein Amin mit Phosgen zum Isocyanat umzusetzen, ist in der deutschen Auslegeschrift 1 037 444 beschrieben. Danach wird die verdünnte Lösung eines Amins bei erhöhter Temperatur in einen sehr rasch bewegten Kreislauf eingespeist, welcher neben großen Mengen Lösungsmittel vorbildetes Isocyanat und Phosgen im Überschuß enthält.

Es wurde nun ein verbessertes Verfahren gefunden, um die für die Isocyanatausbeute wesentliche Durchmischung von Phosgen und Amin zu bewerkstelligen. Das neue Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten durch Umsetzen von organischen Aminen, die gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel gelöst oder suspendiert sind, mit überschüssigem Phosgen bzw. der Lösung von überschüssigem Phosgen in einem inerten Lösungsmittel ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten in der Weise in einer geschlossenen Gegenstrommischkammer mit hoher Geschwindigkeit aufeinanderprallen läßt, daß eine der beiden Komponenten in einer schraubenförmigen Bahn entlang der Kammerwandung geführt und die andere Komponente aus der Gegenrichtung in den Kern des von der einen Komponente gebildeten Außenwirbels eingespeist wird, wonach sich nach Austritt aus der Mischkammer gegebenenfalls eine Nachbehandlung des Reaktionsgemisches mit Phosgen bei erhöhter Temperatur anschließt.

Eine Anordnung mit einer geschlossenen Gegenstrommischkammer, welche das Vermischen von flüssigen oder gasförmigen Strömen auf engstem Raum gestattet, ist z. B. in der deutschen Auslegeschrift 1 035 306 beschrieben.

Verfahren zur Herstellung
von organischen Isocyanaten

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen

Dr. Alois Gemassmer, Pittsburgh, Pa. (V. St. A.),
Dr. Peter Fischer, Köln-Flittard,
Dr. Wilhelm Altner, Opladen,
und Dr. Johannes Pfirschke, Leverkusen,
sind als Erfinder genannt worden

2

Abb. 1 zeigt den schematischen Aufbau einer Gegenstrommischkammer. Über eine Rohrleitung 1 wird die eine der zu mischenden Komponenten in eine Einlaufspirale 2 eingeführt.

Von dort aus gelangt die Komponente in die Mischkammer 3, ein sich trichterförmig erweiterndes Rohrstück, in welchem sie sich vermöge des in der Einlaufspirale erhaltenen Dralls in einer schraubenförmigen Bahn entlang der Wandung der Kammer in Richtung auf den Auslauf 6 zu bewegt. In den Kern dieses Außenwirbels wird, aus entgegengesetzter Richtung 4 kommend, die zweite zu mischende Komponente eingespeist. In der Berührungszone zwischen dem Innen- und dem Außenwirbel vermischen sich die beiden Komponenten. Durch die Anordnung einer Auslaufspirale 5 vor dem Auslauf 6 wird ein Teil des für die Erzeugung des Außenwirbels benötigten Vordrucks zurückgewonnen. In Abb. 1 a ist ein Schnitt durch die Einlaufspirale dargestellt.

Eine Gegenstrommischkammer hat bei einfachem Aufbau außer hervorragender Wirksamkeit bei der Durchmischung den Vorteil, daß sie frei ist von bewegten Teilen und keinerlei Wartung bedarf, daß sie sich ferner bei beliebig hohen Drücken verwenden läßt, wobei die Kammer selbst als Entspannungsorgan dienen kann, und daß der Durchsatz je Raum- und Zeiteinheit außerordentlich hohe Werte erreichen kann. Ferner ist es möglich, Amine in aufgeschmolzenem Zustand und Phosgen sowie das Lösungsmittel für die beiden Komponenten in getrennten Leitungen bis unmittelbar vor die Misch- und Reaktionszone heranzuführen. Das

Vormischen je von Amin und von Phosgen mit Lösungsmittel kann in diesem Fall in Vorkammern erfolgen, die am Kopf und Fuß der eigentlichen Misch- und Reaktionskammer angeordnet sind. Zum Vormischen lassen sich auch mehrere Gegenstromkammern miteinander kombinieren, ohne daß bewegte Teile, etwa Pumpen oder Armaturen, wie z. B. Hähne und Ventile, zwischen die einzelnen Kammern geschaltet werden müssen. Die Verkürzung von Leitungswegen und die Einsparung von Zwischenbehältern für Amin- und Phosgenlösung ist besonders beim Phosgen im Hinblick auf die Giftigkeit und den hohen Dampfdruck von technischem Nutzen.

Ein Beispiel für die Kombination einer Gegenstrommischkammer mit einer Vormischkammer zeigt Abb. 2. Während die in Abb. 2 von rechts kommende Komponente ihren Weg analog Abb. 1 nimmt, treten auf getrennten Wegen 8 und 9 die von links in der Zeichnung kommende Komponente und ihr Lösungsmittel, eine davon wiederum über eine Einlaufspirale 10, in eine Vormischkammer 7 ein, von wo sie gemischt dem Innenwirbel der als Gegenstrommischkammer ausgebildeten Misch- und Reaktionszone 3 zugeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist für die Überführung beliebiger Mono- und Polyamine in die entsprechenden Isocyanate anwendbar. Geeignete Amine sind beispielsweise: 2,4-Toluyldiamin, 2,6-Toluyldiamin, p-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, Anilin, o-, m-, p-Chloranilin, m-, p-Xylyldiamin, p-Äthoxyphenylamin, Hexamethyldiamin, p-Anisidin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenyldimethylmethan, Octadecylamin, Cetylamin, Cyclohexylamin, Butylamin, 2,4,4'-Triaminodiphenyläther.

Als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel kommen die bekannten Lösungsmittel für die Phosgenierung von Aminen in Frage, insbesondere aromatische und paraffinische Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenwasserstoffe. Genannt seien beispielsweise Benzol, Toluol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Benzinfraktionen und chlorierte Diphenyle. Die Konzentration richtet sich nach den eingesetzten Ausgangsmaterialien. Ein Temperaturbereich, innerhalb dessen Phosgen und Amin bzw. ihre Lösungen vermischt werden können, läßt sich für das vorliegende Verfahren nicht allgemein festlegen. Die Temperatur, die sich in der Misch- und Reaktionszone einstellt, kann zwischen 0 und 200° C liegen.

Die Vorzüge des neuen Verfahrens treten besonders klar hervor, wenn man Vergleiche zu den obengenannten älteren Verfahren zieht.

Nach der deutschen Patentschrift 949 227 ist es notwendig, eine Lösung oder eine Suspension eines Amins herzustellen, die gleichzeitig mit Phosgen bzw. einer Lösung von Phosgen einer Kreiselpumpe oder einem Turbomischer zugeführt wird. Die Verweilzeiten der Aminlösung oder -suspension in der Mischeinrichtung liegen nach den Angaben der Patentschrift zwischen wenigen Sekunden und einer Minute. Demgegenüber errechnen sich bei der Verwendung einer Gegenstrommischkammer aus den Durchsatzmengen je Zeiteinheit und dem Rauminhalt der Kammer Verweilzeiten von 0,001 bis 0,1 Sekunde, bevorzugt 0,005 bis 0,05 Sekunden. In einer Gegenstrommischkammer steht der gesamte Raum dem Mischvorgang zur Verfügung, während in einem Mischer mit mechanisch bewegten Teilen notwendigerweise Raum für die Vorrichtungen zum Rühren und für die Kraftübertragung verlorengeht.

Darüber hinaus kann unter günstigen Bedingungen bei vorliegendem Verfahren durchaus auf die im Verfahren der deutschen Patentschrift 949 227 obligatorische Nachbehandlung mit Phosgen bei erhöhter Temperatur (Heißphosgenierung) verzichtet werden.

In der französischen Zusatzpatentschrift 69 428 wird eine Staudüse verwendet. Die Vorteile des vorliegenden Verfahrens werden demgegenüber deutlich, wenn man die Leistungsfähigkeit des Verfahrens mit Hilfe einer Staudüse mit dem neuen Verfahren mit Hilfe einer Gegenstrommischkammer vergleicht. Durch eine 3-mm-Bohrung bei einem Vordruck von 18 at werden 20 l/Stunde Phosgenlösung und 25 l/Stunde Aminlösung durchgesetzt, durch eine Gegenstrommischkammer von 25 cm³, wie in nachfolgendem Beispiel 1 beschrieben, hingegen bei einem Vordruck von 4 bzw. 6 at zweimal 1500 l/Stunde Lösungen. In nachfolgendem Beispiel 4 sind Durchsätze von 1,8 und 1,6 m³/Std. bei Vordrücken von 6,0 bzw. 4,4 at genannt, das sind Durchsätze, die um rund zwei Zehnerpotenzen höher liegen als die in der französischen Zusatzpatentschrift genannten. Darüber hinaus bedarf die Verwendung einer Staudüse eines Arbeitens unter hohem Druck. Die Gefahr, die in einer mit Phosgen beschickten, unter hohen Druck stehenden Apparatur liegt, bedarf keines besonderen Hinweises. Das Verfahren ist daher auf Grund mechanischer Schwierigkeiten technisch nicht zum Zuge gekommen.

In dem zweiten genannten, älteren Verfahren ist nach den in der deutschen Auslegeschrift 1 037 444 gemachten Angaben in der Mischzone mit einer Verweilzeit von etwa 0,05 Sekunden zu rechnen, wenn man als Mischzone den Raum zwischen der Einspeisung der Aminlösung und einem nachgeschalteten Drosselventil betrachtet. Bei einem Gesamtdurchsatz von 30,3 l/Minute, bezogen auf das Gemisch von Lösungsmittel, Phosgen und Reaktionsprodukten, können jedoch nur 1,29 bis 2,13 kg Amin je Stunde eingespeist werden, wobei höherer Amindurchsatz sich bereits durch eine Minderung der Osocyanatausbeute bemerkbar macht. Die Konzentrationen des Amins in der Mischzone liegen dabei zwischen 0,05 und 0,1%. Demgegenüber lassen sich durch eine Gegenstrommischkammer Aminmengen durchsetzen, die bei gleichem Inhalt des Mischraumes größenordnungsmäßig um drei Zehnerpotenzen höher liegen, so z. B. werden nach dem Verfahren der deutschen Auslegeschrift 1 037 444 durch einen Mischraum von 0,11 1,5 kg Amin je Stunde und beim erfindungsgemäßen Verfahren durch eine Gegenstrommischkammer gleichen Volumens 1500 kg Amin je Stunde durchgesetzt.

Die hohen Ausbeuten des erfindungsgemäßen Verfahrens waren nicht zu erwarten, da nach den Angaben der deutschen Auslegeschrift 1 037 444 oberhalb des Zersetzungspunktes des Carbaminsäurechlorids eine hohe Verdünnung des Amins in der Mischzone notwendig erscheint, um zu guten Ausbeuten zu kommen.

Die aus der Misch- und Reaktionszone austretenden Lösungen oder Suspensionen werden nach bekannten Verfahren, z. B. durch Zufuhr von weiterem Phosgen bei erhöhter Temperatur, auf das resultierende Isocyanat verarbeitet.

Beispiel 1

Eine Lösung aus 275 Gewichtsteilen eines Gemisches von 2,4- und 2,6-Toluyldiamin und 3000 Gewichtsteilen o-Dichlorbenzol wird auf 150° C erwärmt und mit Hilfe einer Pumpe in den Innenwirbel 4

(vgl. Abb. 1) geleitet. Auf dieselbe Art wird gleichzeitig der Außenwirbel 1 der Kammer mit einer auf 0° C abgekühlten Phosgenlösung aus 1000 Gewichtsteilen Phosgen und 3200 Gewichtsteilen o-Dichlorbenzol beschickt. Das Volumen der Mischkammer beträgt 25 cm³. Bei einem Vordruck von 6 at auf der Seite der Phosgenlösung und 4 at auf der Seite der Basenlösung werden durch die Kammer 2 · 1,5 m³, insgesamt 3 m³ je Stunde, durchgesetzt. Die Temperatur, die sich unmittelbar hinter der Kammer einstellt, beträgt 105° C. Durch 2stündige Nachbehandlung mit Phosgen bei einer Temperatur von 160° C wird Toluylendiisocyanat mit einer durch Destillation ermittelten Ausbeute von 96,0% erhalten.

Beispiel 2

400 Gewichtsteile 4,4'-Diaminodiphenylmethan, in 2600 Gewichtsteilen Chlorbenzol gelöst, werden zusammen mit 1000 Gewichtsteilen Phosgen, in 2600 Gewichtsteilen Chlorbenzol gelöst, wie im Beispiel 1 beschrieben, in einer 25 cm³ großen Kammer umgesetzt. Die in den Innenwirbel 4 eintretende Aminlösung ist auf 125° C erwärmt, der Vordruck beträgt 2,2 at, die Durchsatzgeschwindigkeit 1,5 m³/Stunde. Auf der Seite der Phosgenlösung werden -5° C Temperatur, 5,0 at Vordruck und ein Durchsatz von 1,5 m³/Stunde gemessen. Hinter der Kammer stellt sich eine Temperatur von 90° C ein. Die Umwandlung desamins in Isocyanat wird durch eine 2stündige Nachbehandlung mit Phosgen bei 120° C vervollständigt.

Das nach dem Abdestillieren von Chlorbenzol erhaltene Konzentrat enthält auf 100 Gewichtsteile 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan nur 1,9 Gewichtsteile nichtdestillierbaren Rückstand. Die Ausbeute liegt demgemäß über 98% der Theorie.

Beispiel 3

Wie im Beispiel 1 beschrieben, werden durch eine Gegenstrommischkammer eine 20° C warme Lösung von 500 Gewichtsteilen m-Chloranilin in 2200 Gewichtsteilen Chlorbenzol unter einem Vordruck von 5,5 at, Durchsatz 1,7 m³/Stunde, und eine auf -4° C abgekühlte Lösung von 660 Gewichtsteilen Phosgen in 2800 Gewichtsteilen Chlorbenzol unter einem Vordruck von 6,5 at, Durchsatz 1,7 m³/Stunde, geführt. Die Mischungstemperatur beträgt 48° C. Die Mischung, eine gut rührbare Suspension, wird im Verlauf von 3 Stunden auf 110° C angewärmt und noch 2 Stunden lang bei dieser Temperatur mit Phosgen nachbehandelt. Die Ausbeute nach der Aufarbeitung durch fraktionierte Destillation beträgt 95,2% der Theorie.

Beispiel 4

Zur Herstellung von Stearylisocyanat aus Stearylamin wird eine 25-cm³-Mischkammer benutzt. Der Außenwirbel 1 wird mit einer Lösung von 590 Gewichtsteilen Phosgen in 2350 Gewichtsteilen Chlorbenzol beschickt. Die Temperatur beträgt +2° C, der Vordruck 6,0 at und der Durchsatz 1,8 m³/Stunde. Durch den Innenwirbel 4 werden stündlich 1,6 m³ einer auf 90° C erwärmten Lösung von 770 Gewichtsteilen Stearylamin in 2000 Gewichtsteilen Chlorbenzol mit einem Vordruck von 4,4 at durchgesetzt. Das die Kammer mit einer Temperatur von 88° C verlassende Reaktionsgemisch ist dünnflüssig und nahezu klar. Es wird noch 2 Stunden bei 120° C mit Phosgen nach-

behandelt und anschließend durch Destillation aufgearbeitet. Aus 100 Gewichtsteilen Lösungsmittelfreiem Konzentrat lassen sich 97 Gewichtsteile Stearylisocyanat herausdestillieren. Als Rückstand bleiben 3 Gewichtsteile eines schwarzbraunen Teers.

Beispiel 5

Eine auf 20° C temperierte Lösung von 265 Gewichtsteilen Hexamethyldiamin in 2700 Gewichtsteilen o-Dichlorbenzol wird mit einer Durchsatzgeschwindigkeit von 0,8 m³/Stunde in den Außenwirbel 1 einer 20 cm³ großen Gegenstrommischkammer eingefahren. Im Gegensatz zu den Beispielen 1 bis 4 wird die Phosgenlösung aus 690 Gewichtsteilen Phosgen und 3100 Gewichtsteilen o-Dichlorbenzol in den Innenwirbel 4 der Mischkammer geleitet. Die Temperatur der Phosgenlösung beträgt -5° C, die der Mischung unmittelbar hinter der Kammer 80° C. Das Produkt wird bei 160° C 10 Stunden lang mit Phosgen nachbehandelt und anschließend aufdestilliert. Die Ausbeute an Hexamethyldiisocyanat beträgt 93,6% der Theorie.

Beispiel 6

Eine Lösung von 300 Gewichtsteilen 1,3-Bis-(aminomethyl)-benzol in 3000 Gewichtsteilen Chlorbenzol wird mit einer Lösung von 900 Gewichtsteilen Phosgen in 3000 Gewichtsteilen Chlorbenzol wie im Beispiel 5 über eine Gegenstrommischkammer gefahren. Die Aminlösung, die auf den Außenwirbel 1 der Kammer gegeben wird, steht unter einem Vordruck von 2,4 at und ist auf -5° C abgekühlt, die Phosgenlösung steht unter einem Vordruck von 2,2 at und besitzt eine Temperatur von -10° C. Die Durchsatzgeschwindigkeiten erreichen 1,2 m³/Stunde für Amin- und Phosgenlösung. Hinter der Mischkammer wird eine Temperatur von +44° C gemessen. Die Nachbehandlung mit Phosgen bei 105° C dauert 20 Stunden, die Ausbeute an 1,3-Bis-(isocyanatomethyl)-benzol beträgt 94,9% der Theorie, bezogen auf umgesetztes Amin.

Beispiel 7

An eine 30-cm³-Gegenstrommischkammer, entsprechend dem in Abb. 2 gezeigten schematischen Aufbau, werden mit Hilfe von Pumpen, die unmittelbar vor der Mischkammer angeordnet sind, eine Lösung aus 1000 kg Phosgen in 2750 kg Chlorbenzol, 3600 kg reines Chlorbenzol und 408 kg Toluyldiamin, 2,4/2,6-Isomergemisch wie 65:35, herangeführt. Für die Verarbeitung der Komponenten in der Gegenstrommischkammer gelten die folgenden Bedingungen:

	Phosgen- lösung	Chlor- benzol	Toluylen- diamin
Eintritt über (Abb. 2)	1/2	9/10	8
Temperatur, ° C	0	125	100
Druck, at	4,2	5,0	5,0
Durchsatz, Minuten . .	104	105	100

Die Reaktionsmischung verläßt die Gegenstrommischkammer mit einer Temperatur von 115° C und gelangt über eine Leitung von 2 m Länge und 40 mm Durchmesser in einen mit einer Heizschlange versehenen 8-m³-Rührkessel. In diesem Rührkessel, der unter Normaldruck steht, trennt sich ein großer Teil des bei der Reaktion frei werdenden Chlorwasserstoffs

von der flüssigen Phase, wobei sich letztere auf 75° C abkühlt. Die Abgase, bestehend aus Chlorwasserstoff, überschüssigem Phosgen und Chlorbenzol, werden mit Hilfe eines wassergekühlten Kondensators zunächst auf eine Temperatur von 30° C gebracht. Das hierbei anfallende Kondensat, in der Hauptsache eine Phosgen-Chlorbenzol-Lösung, wird in den Rührkessel zurückgeleitet. Aus den Restgasen gewinnt man in einer Tiefkälteanlage bei -30° C Phosgen zurück, welches bei der Herstellung der Phosgenlösung im darauffolgenden Ansatz Verwendung finden kann. Der übrigbleibende Chlorwasserstoff wird in Wasser absorbiert. Nachdem die zu Anfang genannten Mengen Phosgenlösung, Chlorbenzol und Toluyldiamin die Gegenstrommischkammer durchlaufen und den Rührkessel gefüllt haben, wird die Reaktionsmischung innerhalb 2 Stunden von 75 auf 120° C hochgeheizt und weitere 2 Stunden bei dieser Temperatur belassen, wobei man gleichzeitig durch Einblasen von stündlich 100 kg Phosgen über ein Steigrohr die Umsetzung zum Isocyanat vervollständigt. Die Lösung wird bereits in der Aufheizperiode zwischen 105 und 115° C vollständig klar. Anschließend an die Phosgennachbehandlung destilliert man 1000 l phosgenhaltiges Lösungsmittel ab. Übrig bleibt eine phosgenfreie Lösung, welche auf Grund einer Laboruntersuchung 90,0% Chlorbenzol, 9,69% Toluyldiisocyanat und 0,31% nicht destillierbare Rückstände, entsprechend einer Ausbeute von 96,9% der Theorie, enthält.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten durch Umsetzen von organischen Aminen, die gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel gelöst oder suspendiert sind, mit überschüssigem Phosgen bzw. der Lösung von überschüssigem Phosgen in einem inerten Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten in der Weise in einer geschlossenen Gegenstrommischkammer mit hoher Geschwindigkeit aufeinanderprallen läßt, daß eine der beiden Komponenten in einer schraubenförmigen Bahn entlang der Kammerwandung geführt und die andere Komponente aus der Gegenrichtung in den Kern des von der einen Komponente gebildeten Außenwirbels eingespeist wird, wonach sich nach Austritt aus der Mischkammer gegebenenfalls eine Nachbehandlung des Reaktionsgemisches mit Phosgen bei erhöhter Temperatur anschließt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin bzw. das Phosgen und ein zum Lösen oder Suspendieren der Komponenten dienendes inertes Lösungsmittel auf getrennten Wegen einer Vormischkammer und von dieser der Misch- und Reaktionszone zugeführt werden.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Französische Patentschriften Nr. 1 126 440;
Zusatzpatentschrift Nr. 69 428.

Bei der Bekanntmachung der Anmeldung ist ein Versuchsbericht ausgelegt worden.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

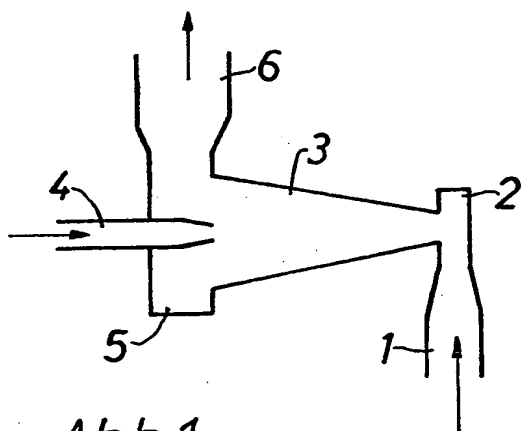


Abb. 1



Abb. 1a

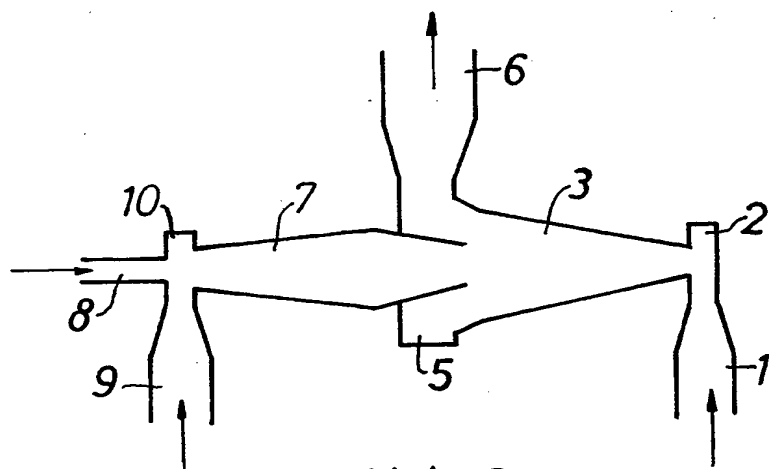


Abb. 2